



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : B01D 53/00, 53/26, F23J 15/06, F24H 8/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/18451 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Juni 1996 (20.06.96)
---	-----------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP95/04833**

(22) Internationales Anmeldedatum: **8. December 1995 (08.12.95)**

(30) Prioritätsdaten:
P 44 44 152.5 12. December 1994 (12.12.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): **FIRMA DR. RALF SCHENKE [DE/DE]; Bismarckstrasse 20, D-76133 Karlsruhe (DE).**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ROMANOWA, Lidija Wladimirowna [RU/RU]; ul. Oswoboschdenija Nr. 36, Kv. 79, St. Petersburg, 198320 (RU).**

(74) Anwälte: **VON SAMSON-HIMMELSTJERNA, F., R. usw.; Widenmayerstrasse 5, D-80538 München (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten: **AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG).**

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: **PROCESS AND DEVICE FOR CONDENSATION CLEANING OF STEAM-GAS MIXTURES**

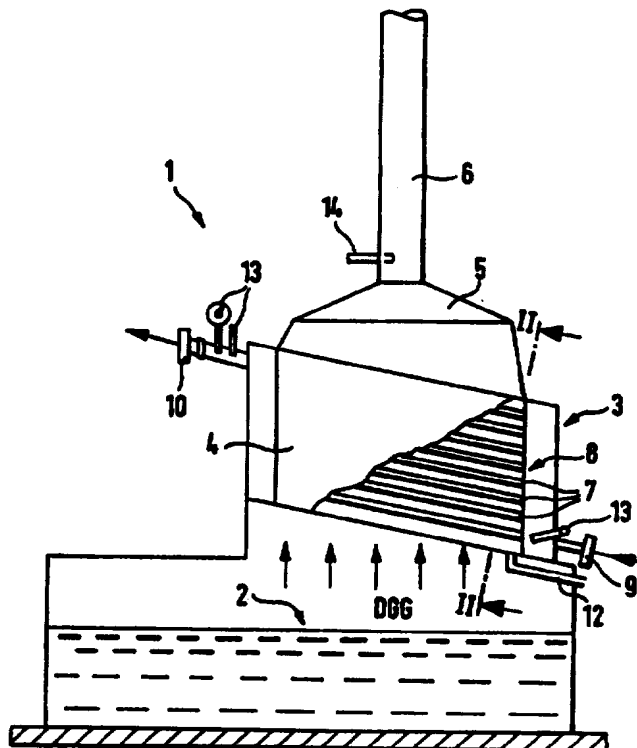
(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONDENSATIONSREINIGUNG VON DAMPF-GAS-GEMISCHEN**

(57) Abstract

The invention pertains to a process for condensation cleaning of steam-gas mixtures using a surface condenser (3) with inclined pipes (7) that have coolant flowing through them and the steam-gas mixture flowing essentially transverse to them, the inclination of the pipes, the flow velocity of the steam-gas mixture and the coolant temperature being set so that a condensation film forms around the pipes (7) and then flows off along the pipes essentially free of waves or drops. The invention also pertains to an apparatus for condensation cleaning of steam-gas mixtures.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kondensationsreinigung von Dampf-Gas-Gemischen, bei welchem man einen Oberflächenkondensator (3) mit geneigten, kühlmitteldurchströmten Rohren (7) verwendet, und die Rohre (7) im wesentlichen quer mit dem Dampf-Gas-Gemisch anströmt, wobei man die Rohrmeigung, Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemisches und Kühlmitteltemperatur so einrichtet, dass sich ein die Rohre (7) umschliessender Kondensatfilm ausbildet, der im wesentlichen wellen- und tropfenfrei entlang den Rohren (7) abfließt. Die Erfindung ist auch auf eine Vorrichtung zur Kondensationsreinigung von Dampf-Gas-Gemischen gerichtet.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

10

Verfahren und Vorrichtung zur Kondensationsreinigung von Dampf-Gas-Gemischen

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Kondensationsreinigung von Dampf-Gas-Gemischen.

Unter "Dampf-Gas-Gemischen" werden Mischungen von Gasen und leicht kondensierenden Dämpfen verstanden, die neben diesen gasförmigen Bestandteilen noch flüssige in Tropfenform und feste in Form von Staubteilchen enthalten können. Insbesondere werden hierunter Mischungen verstanden, die eine relative Feuchte (einschließlich Tropfenfeuchte) größer als 30% und einen nichtkondensierenden, im Kondensat im wesentlichen unlöslichen gasförmigen Anteil (z.B. Luft) von 5% bis 30% haben. Daneben können sie nichtkondensierende, aber im Kondensat gut lösliche Gase, wie z.B. Schwefelwasserstoff, enthalten. Die Staubteilchen können im Kondensat löslich und/oder unlöslich sein. Derartige Dampf-Gas-Gemische fallen beispielsweise als sog. Brüden in der Zucker-, Milch-, Leder- und Kosmetikindustrie und, allgemein, der chemischen Industrie an. Es kann sich bei ihnen aber auch um Verbrennungsgase, z.B. aus Kohle-, Öl- und Gasfeuerungen handeln, denen ggf. bei zu geringer Feuchte Heißdampf zugesetzt wird.

20

25

30

35

WO 96/18451

PCT/EP95/04833

2

Zur Vermeidung von Umweltbelastungen und ggf. auch eines Verlusts an im Gemisch enthaltenen wertvollen Rohstoffen ist im Stand der Technik eine sog. feuchte Reinigung üblich, bei der dem Dampf-Gas-Gemisch ein Zusatzstoff, z.B. ein Lösungsmittel, hinzugefügt wird, der im Gemisch enthaltene Stoffe aufnimmt, mit denen er dann wieder aus dem Gemisch entfernt wird. Die hierzu nötigen Vorrichtungen sind in Herstellung und Betrieb relativ aufwendig. Auch werden bei diesem Verfahren häufig in der Reinigungsvorrichtung Tröpfchen mitgerissen, so daß es zu einem relativ hohen Tropfenfeuchteanteil am Ausgang kommt, der sogar über dem am Eingang liegen kann.

Aus der DE 36 31 656 A1 ist es bekannt, Rauchgase neben Gewebefiltern und einem Wäscher einer Kühlstrecke zuzuführen. Dies dient hauptsächlich einer Entfeuchtung der Rauchgase, daneben auch ihrer Nachreinigung durch Anlagerung von Schadstoffen an das Kondensat. Als Kühlstrecke wird bei einer Ausführungsform ein geneigtes Rohr, das innen vom Rauchgas durchströmt und außen gekühlt wird, und bei einer anderen Ausführungsform ein senkrechter Schornstein vorgeschlagen. Zur bestmöglichen Entfeuchtung wird eine möglichst effektive Kühlung angestrebt, um eine intensive Kondensatbildung zu erreichen. Das Kondensat wird daher entweder relativ dicke Filme, die beim Abfließen zur Wellenbildung und folglich zum Filmriß neigen, oder Tropfen bilden, so daß Flüssigkeit relativ leicht vom strömenden Rauchgas mitgerissen werden kann. Bei der Kühlstrecke mit geneigtem Rohr sammelt sich das Kondensat an der Sohle des Rohres an und fließt dort ab, so daß die relative Oberfläche des Kondensats nur verhältnismäßig klein ist, sich also nur ein verhältnismäßig kleiner Anteil des Kondensats in unmittelbarer Nähe der Phasengrenze Kondensat-Dampf befindet. Die Führung der Rauchgase in einem Rohr in dessen Längsrichtung bedingt zudem neben einer relativ geringen Kondensationsrate einen relativ schlechten Übergang von Schadstoffen ins Kondensat. Der mit dieser bekannten Vor-

richtung durch Kondensation erzielte Reinigungseffekt ist also nicht optimal.

5 Die Erfindung geht von dem technischen Problem aus, diese Nachteile zu überwinden.

10 Sie löst dieses Problem durch ein Verfahren zur Kondensationsreinigung von Dampf-Gas-Gemischen, bei welchem man einen Oberflächenkondensator mit geneigten, kühlmittel-
durchströmten Rohren verwendet, und die Rohre im wesentli-
chen quer mit dem Dampf-Gas-Gemisch anströmt, wobei man die
Rohrneigung, Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemi-
15 sches und Kühlmitteltemperatur so einrichtet, daß sich ein
die Rohre umschließender Kondensatfilm ausbildet, der im
wesentlichen wellen- und tropfenfrei entlang den Rohren
abfließt (Anspruch 1). Als "Queranströmung" ist hierbei
jede Strömung zu verstehen, deren Querkomponente gleich
oder größer als die Parallelkomponente ist, also deren
20 Winkel zum Rohr wenigstens 45° beträgt.

Die Feuchte, Temperatur, Staub- und Tröpfchenbeladung des
Dampf-Gas-Gemisches und der darin enthaltene Anteil nicht
kondensierender Gase hängen von der jeweils vorgegebenen
Quelle ab, sie können sich von Quelle zu Quelle stark un-
25 terscheiden. Entsprechend hängen die zu wählende Rohrnei-
gung, Abgasströmungsgeschwindigkeit und Kühlmitteltempera-
tur von der jeweiligen Quelle ab. Bei einer geringeren
Feuchte wird man, um eine gleichmäßige Benetzung für das
Umschließen der Rohre sicherzustellen, eine kleinere Rohr-
30 neigung wählen. Umgekehrt wird man bei höherer Feuchte eine
größere Rohrneigung wählen, um eine ausreichend rasche
Abfuhr des dann in größerer Menge anfallenden Kondensats zu
erlauben, wobei allerdings eine Grenze durch Wellen- und
Tropfenbildung bei zu großen Neigungen gegeben ist. Mit der
35 Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemisches kann man
neben der pro Zeiteinheit an das Rohr geführten Dampfmenge
die von der Gemischströmung auf den Kondensatfilm ausgeüb

WO 96/18451

PCT/EP95/04833

4

- ten Scherkräfte einstellen. Eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit, mit der große Scherkräfte einhergehen, führt zu einer ungleichmäßigen Dickenverteilung des Kondensatfilms rings um den Rohrumfang, was eine Tropfenbildung und ein Mitnehmen von Flüssigkeitsteilchen durch die Strömung begünstigt. Schließlich kann man über die Kühlmitteltemperatur die Menge des pro Zeiteinheit und Rohrabschnitt anfallenden Kondensats, die mit zunehmender Unterschreitung der Sättigungstemperatur des Dampfes zunimmt, einstellen.
- Grundsätzlich ist es möglich, zur Durchführung des Verfahrens eine Vorrichtung zu verwenden, bei der die Rohrneigung, die Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemisches und die Kühlmitteltemperatur verstellbar sind. Vorzugsweise legt man aber die Rohrneigung bereits bei der Konstruktion und Herstellung der Vorrichtung fest und gestaltet diese ggf. auch so, daß die Strömungsgeschwindigkeit nicht oder nicht wesentlich verstellbar ist (z.B. wenn man die Strömung des Dampf-Gas-Gemisches nicht durch ein Gebläse, sondern allein durch Konvektion hervorruft). In diesem Fall kann man dann während des Betriebs der Vorrichtung auf die Ausbildung des Kondensatfilms über eine Verstellung der Kühlmitteltemperatur einwirken.
- Bei der erfindungsgemäßen Lösung mit Kondensation in Form eines die Rohre umschließenden, wellen- und tropfenfrei abfließenden Films sind Filmrisse und eine Anreicherung des Dampf-Gas-Gemisches mit Tropfenfeuchte aus dem Kondensat praktisch ausgeschlossen. In dieser Form hat das Kondensat auch eine optimal große relative Oberfläche und damit eine optimale Reinigungswirkung. Auch die Verwendung des quer angeströmten Kondensators mit kühlmitteldurchströmten Rohren kommt der Reinigungswirkung zugute, denn dies bedingt eine stärkere Verwirbelung des Dampf-Gas-Gemisches, was der Ausbildung einer die Kondensatoroberfläche abdeckenden Schicht nicht kondensierenden Gases entgegenwirkt. Die Reinigungswirkung beruht darauf, daß kondensierbare Be-

standteile des Dampf-Gas-Gemisches durch Kondensation aus dem Gemisch entfernt werden, tröpfchenförmige und lösliche gas- und staubförmige Bestandteile in dem entstehenden Kondensatfilm aufgenommen werden (insbesondere durch Dünnschichtabsorption) und unlösliche staubförmige Bestandteile an ihm anhaften und mit ihm entlang der Rohre abgeführt werden. Darüberhinaus können - je nach Zusammensetzung des Dampf-Gas-Gemisches - bereits im Kondensatfilm und an dessen Phasengrenze chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Bestandteilen des Dampf-Gas-Gemisches stattfinden (z.B. Na_2CO_3 , SO_2 , H_2S , O_2), welche schädliche Bestandteile in unschädliche Verbindungen überführen. Dabei kann die Filmoberfläche selbst katalysierend wirken, so daß die Verwendung weiterer Katalysatoren unnötig wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat die folgenden Vorteile:

- es erlaubt eine effektive Reinigung von Dampf-Gas-Gemischen;
- die Tropfenfeuchte im Restgas ist dabei sehr gering;
- es ist relativ einfach, insbesondere werden aufwendige Trocken- und Naßfilter nicht benötigt;
- bei der Reinigung fällt nutzbare Energie in Form von Kondensationswärme an; und
- eine chemische Umsetzung von Schadstoffen am Kondensatfilm kann die Verwendung von Katalysatoren überflüssig machen.

Insgesamt ermöglicht es eine höchst effektive Reinigung mit denkbar geringstem Aufwand.

Vorteilhaft ist eine Ausbildung des Kondensatfilms, bei der dieser in einer laminaren Strömung abfließt. Bei Werten der Reynoldszahl (definiert als Produkt aus mittlerer Geschwindigkeit des Kondensats, Filmdicke und inverser kinematischer Viskosität) zwischen 75 und 1200 erfolgt allmählich ein Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung. Besonders vorteilhaft ist daher die Reynoldszahl der Filmströmung kleiner als 75, vorzugsweise beträgt sie zwischen

WO 96/18451

PCT/EP95/04833

6

5 und 50 und besonders vorzugsweise zwischen 10 und 25 (Anspruch 2).

5 Eine besonders gute Reinigungswirkung erzielt man mit sehr dünnen Kondensatfilmen, deren mittlere Filmdicke vorteilhaft zwischen 0,1 und 10 μm , vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 μm und besonders vorzugsweise zwischen 1 und 3 μm beträgt (Anspruch 3).

10 Für die Ausbildung des die Rohre umschließenden, wellen- und tropfenfrei abfließenden Kondensatfilms liegt der Rohr-
neigungswinkel vorteilhaft zwischen 5° und 40°, vorzugs-
weise zwischen 10° und 30° zur Horizontalen (Anspruch 4),
wobei - wie oben ausgeführt wurde - die Wahl eines be-
15 stimmten Wertes in diesen Bereichen von der Zusammensetzung des Dampf-Gas-Gemisches und den anderen zu wählenden Para-
metern abhängt.

20 Bei Kondensatoren im Stand der Technik legt man das Tempe-
ratureniveau des Kondensators im allgemeinen möglichst tief
und bildet entsprechend dessen Fläche relativ klein aus.
Bei der Erfindung ist es zur Ausbildung des Kondensatfilms
jedoch vorteilhaft, auf einem relativ hohen Temperaturni-
veau (mit entsprechend größerer Kondensatorfläche) zu ar-
25 beiten. Die Kühlmitteltemperatur am Eingang in den Kondensator beträgt vorteilhaft zwischen 15° und 40° C, vorzugs-
weise zwischen 20° und 30° C und besonders vorzugsweise
zwischen 22° und 27° C. (Anspruch 5). In der Produktion
fällt häufig Wasser in diesem Temperaturbereich an. Dieses
30 Wasser stellt oft ein Problem dar, denn es ist zu warm, um
so in die Umwelt abgegeben werden zu können, und im all-
gemeinen zu kalt, um für Heizzwecke genutzt werden zu kön-
nen. Hier kann es jedoch als Kühlmittel genutzt werden.
Nach Aufnahme der Kondensationswärme ist das Wasser im
35 allgemeinen ausreichend warm (z.B. 50 bis 80° C), um z.B.
Heizzwecken dienen zu können. Die Verwendung von relativ

warmen Wasser als Kühlmittel kann also eine beträchtliche Aufwandsersparnis mit sich bringen.

5 Die Anströmung der Rohre mit dem Dampf-Gas-Gemisch erfolgt vorzugsweise im wesentlichen von unten (Anspruch 6). Denn die Schwerkraft drängt den Kondensatfilm dazu, an der Rohr-
10 sohle seine größte und am Rohrscheitel seine kleinste Dicke anzunehmen, was ein Reißen des Films und Tropfenbildung begünstigt. Die von der Anströmung von unten herrührenden Scherkräfte wirken der Schwerkraft entgegen. Durch eine
15 entsprechende Wahl der Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemisches kann man so eine um das Rohr herum im wesentlichen gleichmäßige Filmdicke einstellen. Die Anströmung von unten erfolgt bevorzugt in Vertikalrichtung; sie kann aber auch einen Winkel von bis zu 45° zur Vertikalen bilden.

Vorteilhaft ruft man die Strömung des Dampf-Gas-Gemisches durch Konvektion hervor (Anspruch 7). Diese Maßnahme stellt
20 eine bedeutende Vereinfachung dar, denn sie ermöglicht neben einem Verzicht auf ein (in der Regel sehr stark beanspruchtes) Gebläse auf einfache Weise eine Selbststeuerung der Strömung bei Temperatur- und Druckänderungen, die sogar gegenüber eruptionsartigen Druckanstiegen in der
25 Dampf-Gas-Quelle robust ist.

Während bei Kondensatoren im Stand der Technik relativ hohe Geschwindigkeiten des Dampf-Gas-Gemisches am Ausgang von
30 typischerweise 10 bis 20 m/s üblich sind, beträgt diese Geschwindigkeit hier vorteilhaft weniger als 10 m/s, vorzugsweise zwischen 1 und 6 m/s und besonders vorzugsweise zwischen 3 und 4 m/s (Anspruch 8). Diese kleineren Geschwindigkeiten vermeiden, daß der Laminatfilm zerreißt und Tropfenfeuchte mitgerissen wird. Bei Anströmung von unten
35 werden bei diesen Geschwindigkeiten ungefähr die Scherkräfte erzielt, die nötig sind, um gegen die Wirkung der Schwerkraft eine um das Rohr herum gleichmäßige Filmdicke

zu erreichen. Sie liegen auch in dem Geschwindigkeitsbereich, der auf einfache Weise durch Konvektion zugänglich ist.

5 Bei nicht genau senkrechter Anströmung der Rohre verläuft die Strömung des Dampf-Gas-Gemisches vorzugsweise gleichsinnig zu der zu ihr parallelen Komponente der Kühlmittelströmung (Anspruch 9). Bei Anströmung der Rohre von unten strömt das Kühlmittel in den geneigten Rohren dann also
10 ebenfalls von unten nach oben.

Bei den Dampf-Gas-Gemischen handelt es sich vorzugsweise um die eingangs erwähnten Brüden mit Temperaturen am Eingangs des Kondensators zwischen 90° und 130° C, besonders vorzugsweise zwischen 95° und 115° C (Anspruch 10).
15

Alternativ kann das Kondensationsreinigungsverfahren aber auch auf heißere Verbrennungsabgase mit im allgemeinen geringerer Feuchte angewendet werden. Um hierbei einen
20 ausreichenden Anfall des der Reinigung dienenden Kondensats kann man ihnen zur Erzielung einer ausreichenden Feuchte (z.B. wenigstens 30%) vor Eintritt in den Kondensator überhitzten Wasserdampf zugegeben (Anspruch 11).

25 Die Erfindung ist auch auf eine Vorrichtung zur Kondensationsreinigung von Dampf-Gas-Gemischen gerichtet, umfassend einen durch geneigte, kühlmitteldurchströmbare Rohre gebildeten Oberflächenkondensator und eine Dampf-Gas-Gemischführung, mit der die Rohre im wesentlichen quer anströmbar
30 sind, wobei die Rohrneigung und Dampf-Gas-Gemischführung in Abhängigkeit von einer bestimmten Dampf-Gas-Gemischquelle und Kühlmitteltemperatur so eingerichtet sind, daß sich ein die Rohre umschließender Kondensatfilm, der im wesentlichen wellen- und tropfenfrei entlang den Rohren abfließt, aus-
35 bildet (Anspruch 12).

Wie bereits erwähnt wurde, mindert eine die Rohre umgebende Schicht nicht kondensierenden Gases den Kondensations- und Reinigungseffekt. Um dem entgegenwirken ist es besonders vorteilhaft, die Kühlrohre als Rohrbündel mit versetzter Rohranordnung auszubilden (Anspruch 16). Denn diese Maßnahme begünstigt eine Durchmischung des Dampf-Gas-Gemisches, insbesondere durch Bildung einer turbulenten Strömung.

Vorzugsweise betragen die Rohrbündel-Querteilung zwischen 1,2 und 3,0, besonders vorzugsweise zwischen 1,5 und 2,5, die Rohrbündel-Längsteilung vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,5, besonders vorzugsweise zwischen 1,3 und 2,2, und das Verhältnis zwischen Quer- und Längsteilung vorzugsweise zwischen 1,0 und 1,8, besonders vorzugsweise zwischen 1,1 und 1,6 (Anspruch 17). Ein Verhältnis kleiner 1 bedingt eine besonders gute Durchmischung des strömenden Dampf-Gas-Gemisches. Die Größen "Querteilung" und "Längsteilung" sind definiert als das Verhältnis des Abstands der Mittelpunkte zweier quer bzw. längs zur Dampf-Gas-Strömungsrichtung benachbarter Rohre zum Rohraußendurchmesser.

Der Außendurchmesser der Kühlrohre beträgt vorzugsweise zwischen 10 und 45 mm, besonders vorzugsweise zwischen 18 und 35 mm (Anspruch 18).

Weitere bevorzugte Ausbildungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den übrigen Vorrichtungs-Unteransprüchen (Ansprüche 13-15 und 19-25) angegeben. Näheres hierzu findet sich in den obigen Ausführungen zum Verfahren.

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen und der angefügten schematischen Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 eine Seitenansicht einer teilweise aufgeschnittenen Vorrichtung zur Kondensationsreinigung;

WO 96/18451

PCT/EP95/04833

10

- Fig. 2 einen Querschnitt eines Teils von Fig. 1 entlang Linie II-II, der die Rohranordnung im Rohrbündel veranschaulicht;
- Fig. 3 ein Kühlrohr aus Fig. 2 in vergrößerter Darstellung mit Kondensatfilm; und
- Fig. 4 einen Abschnitt eines Kühlrohrs aus Fig. 1 in vergrößerter Darstellung mit Kondensatfilm.

Die Kondensationsreinigungs-Vorrichtung 1 gemäß Fig. 1 ist unmittelbar über einer hermetisch zur Atmosphäre abgedichteten Quelle 2 eines Dampf-Gas-Gemisches DGG angeordnet. Sie wird gebildet durch einen nach unten, zur Quelle 2 hin offenen Kondensator 3 mit geschlossener vertikaler Seitenwandung 4. Auf einer oberen Öffnung des Kondensators 3 sitzt ein trichterförmiger Abzug, gebildet durch eine Abzugshaube 5 und ein am Ende zur Atmosphäre offenes Abzugsrohr 6, mit vertikal verlaufender Achse dicht auf. Allein durch Konvektion wird so (eine durch Pfeile gekennzeichnete) hervorgerufene Strömung des Dampf-Gas-Gemisches hervorgerufen, die den Kondensator 3 von unten im wesentlichen in vertikaler Richtung durchströmt.

Der Kondensator 3 wird durch eine Vielzahl von Kühlrohren 7 gebildet, die in seinem Inneren zur Horizontalen geneigt und parallel zueinander verlaufen. Sie bilden ein Rohrbündel 8 mit versetzter Rohranordnung (siehe Fig. 2), das sich längs und quer zu der Strömungsrichtung des Dampf-Gas-Gemisches erstreckt. Die Kühlrohre 7 des Rohrbündels 8 sind jeweils an ihren Enden parallel geschaltet. Sie kommunizieren mit ihren tieferliegenden Enden mit einem Kühlmittelleingang 9 und mit ihren höherliegenden Enden mit einem Kühlmittelausgang 10. Der Kühlmittelleingang 9 liegt an der tiefsten Stelle des Kondensators 3, der Kühlmittelausgang 10 an dessen höchster Stelle. Die vertikale Komponente der Kühlmittelströmung in den Kühlrohren 7 verläuft also gleichsinnig mit dem von unten anströmenden Dampf-Gas-Gemisch. Bei anderen Ausführungsformen sind die Kühlrohre in

WO 96/18451

PCT/EP95/04833

11

Serie geschaltet, wobei auch Mischformen zwischen Serien- und Parallelschaltung möglich sind. An den tieferliegenden Enden der Rohre 7 wird das ablaufende Kondensat aufgefangen und über eine Kondensatableitung 12 nach außen abgeführt.

Bei dem Beispiel gemäß Fig. 1 sind die Kühlrohre 7 in ihrer Neigung konstruktiv festgelegt, die Neigung ist also im Betrieb nicht veränderlich. Auch die Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemisches ist im wesentlichen konstruktiv vorgegeben und kann - abgesehen von einer Eingriffsmöglichkeit durch eine im Abzugsrohr 6 angeordnete Drosselklappe (nicht gezeigt) abgesehen - nicht direkt gesteuert werden. Eine direkte Steuerung der Vorrichtung 1 während des Betriebs zur Feineinstellung eines die Rohre 7 umschließenden, wellen- und tropfenfrei abfließenden Kondensatfilms ist hier durch eine Variation der Kühlmitteltemperatur am Eingang 9 möglich. Hierzu kann beispielsweise dem Eingang 9 eine (nicht gezeigte) Beimischeinrichtung vorgeschaltet sein, die zur Verfügung stehendes kälteres und wärmeres Wasser zu Kühlwasser mit der jeweils für die Steuerung benötigten Temperatur mischt. Zur Prozeßkontrolle ist die Vorrichtung 1 mit verschiedenen Meßgeräten ausgerüstet: Druck-, Durchlauf- und Temperaturmeßgeräte 13 zur Messung des Kühlmitteldrucks, -durchlaufs und der Kühlmitteltemperatur am Eingang 9 und Ausgang 10; Temperatur-, Schadstoff- Staub- und Feuchtemesser 14 im Abzugsrohr 3 zur Messung der Temperatur, des Schadstoff- und Staubgehalts und der Feuchte des Dampf-Gas-Gemisches nach der Kondensationsreinigung.

Bei dem Rohrbündel 8 gemäß Fig. 2 haben die im Querschnitt kreisringförmigen Kühlrohre 7 mit Außendurchmesser d in einer horizontal und senkrecht zu den Rohrachsen verlaufenden Richtung den Abstand D_{quer} (sog. Querabstand) und in einer dazu und zu den Rohrachsen senkrechten Richtung den Abstand $D_{\text{läng}}$ (sog. Längsabstand), wobei diese Abstände je-

WO 96/18451

PCT/EP95/04833

12

weils von Rohrmitte zu Rohrmitte gemessen sind. Im Beispiel gemäß Fig. 2 beträgt die sog. Querteilung, d.h. das Verhältnis aus Querabstand D_{quer} zum Rohrdurchmesser d , ungefähr 2,2. Die entsprechend definierte Längsteilung beträgt ungefähr 1,5. Das Verhältnis zwischen Quer- und Längsteilung beträgt hier ungefähr 1,46. Die Rohre 7 bilden eine in Querrichtung versetzte Rohranordnung, wobei die Versetzung zwischen benachbarten Rohren 7 genau einen halben Querabstand D_{quer} beträgt. Jedes Rohr 7 liegt also genau mittig (bezogen auf die Querrichtung) in dem Zwischenraum, der von in Längsrichtung vor oder hinter ihm liegenden Rohrpaaren gebildet wird. Zur Veranschaulichung des sich daraus ergebenden Flusses, welcher der Bildung von Schichten nicht kondensierenden Gases entgegenwirkt, sind in Fig. 2 schlangelinienförmigen Strömungslinien DGG eingezeichnet. Ebenfalls eingezeichnet sind Strömungslinien DGG, welche die Rohre 7 jeweils eng umschließen und dann am Rohr 7 enden. Diese versinnbildlichen den Kondensationsvorgang.

Das jeweils in den Fig. 3 und 4 gezeigte einzelne Kühlrohr 7 ist von einem Kondensatfilm 11 umgeben, dessen Dicke relativ zum Rohrdurchmesser zur Veranschaulichung ungefähr um drei Größenordnungen zu groß dargestellt ist. In dem in Fig. 3 gezeigten Beispiel überwiegen die von der Dampf-Gas-Strömung DGG auf den Film 11 ausgeübten, nach oben gerichteten Scherkräfte die nach unten gerichtete Schwerkraft F_g . Dies verformt den im Gleichgewichtsfall im Querschnitt kreisringförmigen Kondensatfilm 11, so daß seine Dicke am Rohrscheitel größer ist als an der Rohrsohle, hier ungefähr viermal so groß. Eine derartige Verformung führt im allgemeinen noch nicht zu einer Wellen- oder Tropfenbildung. In dem in Fig. 4 dargestellten Beispiel ist der Kondensatfilm 11 um das Rohr 7 herum gleichmäßig dick ausgebildet. Er fließt am Rohr 7 entlang nach unten ab, wobei er seine gleichmäßige, wellen- und tropfenfreie Form beibehält.

WO 96/18451**PCT/EP95/04833**

13

In der folgenden Tabelle sind beispielhaft für zwei verschiedene Quellen Parameter der Vorrichtung angegeben, mit denen sich ein dünner, die Rohre umschließender, wellen- und tropfenfrei laminar abfließender Kondensatfilm ausbildet.

5

WO 96/18451

PCT/EP95/04833

14

Tabelle

	Parameter	Beispiel 1	Beispiel 2
5	Anzahl der Rohrreihen in den Vertikalen	20	26
	Länge der Rohre, m	2,2	3,0
	Außendurchmesser der Rohre, m	0,028	0,032
	Rohrbündelteilung (quer/längs)	2 / 1,7	2 / 1,7
10	Anzahl der Wassergänge im Kondensator	4	5
	Neigungswinkel der Rohre, Grad	18	30
	Durchlaufvolumen des DGG am Eingang in den Kondensator, m ³ /h	7000	11000
15	Temperatur des DGG am Eingang in den Kondensator, °C	95	100
	Temperatur des DGG am Ausgang aus dem Kondensator, °C	75	85
	Kühlwasserverbrauch, m ³ /h	20	25
20	Temperatur des Kühlwassers am Eingang in den Kondensator, °C	18	25
	Temperatur des Kühlwassers am Ausgang aus dem Kondensator, °C	50	75
	Luftanteil im DGG am Eingang in den Kondensator, %	5	15
25	Menge der Staubteilchen aus der Emissionsquelle im DGG am Eingang in den Kondensator, Na ₂ CO ₃ , kg/m ³ x10 ⁻³	1	2,5
30	Konzentration von Schwefelwasserstoff im DGG am Eingang in den Kondensator, H ₂ S, kg/m ³ x10 ⁻⁶	1,579	1,6
	Konzentration von Schwefelanzhydrit im DGG, SO ₂ , kg/m ³ x10 ⁻⁶	0,100	0,125
35	Feuchte (incl. Tropfenfeuchte aus der Emissionsquelle) am Eingang in den Kondensator, kg/m ³	2	4

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Kondensationsreinigung von Dampf-Gas-Gemischen, bei welchem man
 - einen Oberflächenkondensator mit geneigten, kühlmitteldurchströmten Rohren verwendet, und
 - die Rohre im wesentlichen quer mit dem Dampf-Gas-Gemisch anströmt,
 - 10 - wobei man die Rohrneigung, Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemisches und Kühlmitteltemperatur so einrichtet, daß sich ein die Rohre umschließender Kondensatfilm ausbildet, der im wesentlichen wellen- und tropfenfrei entlang den
 - 15 Rohren abfließt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Kondensatfilm in einer laminaren Strömung abfließt, deren Reynoldszahl insbesondere kleiner als 75 ist, vorzugsweise zwischen 5 und 50 und besonders vorzugsweise zwischen 10 und 25 beträgt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem die mittlere Filmdicke zwischen 0,1 und 10 μm , insbesondere zwischen 0,5 und 5 μm und bevorzugt zwischen 1 und 3 μm beträgt.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei welchem der Rohrneigungswinkel zwischen 5° und 40°, insbesondere zwischen 10° und 30° zur Horizontalen beträgt.
- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem die Kühlmitteltemperatur am Eingang in den Kondensator zwischen 15° und 40° C, insbesondere zwischen 20° und 30° C und bevorzugt zwischen 22° und 27° C beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem die Anströmung der Rohre im wesentlichen von unten erfolgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei welchem die Strömung des Dampf-Gas-Gemisches durch Konvektion hervorgerufen wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei welchem die Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemisches am Ausgang des Kondensators weniger als 10 m/s, insbesondere zwischen 1 und 6 m/s und bevorzugt zwischen 3 und 4 m/s beträgt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei welchem die Strömung des Dampf-Gas-Gemisches und eine dazu parallele Komponente der Kühlmittelströmung gleichsinnig verlaufen.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei welchem die Temperatur des Dampf-Gas-Gemisches am Eingang des Kondensators zwischen 90° und 130° C, insbesondere zwischen 95° und 115° C beträgt.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei welchem das Dampf-Gas-Gemisch Verbrennungsabgas ist, dem im Fall zu geringer Feuchte vor Eintritt in den Kondensator überhitzter Wasserdampf zugegeben wurde.
- 30 12. Vorrichtung zur Kondensationsreinigung von Dampf-Gas-Gemischen, mit:
 - einem durch geneigte, kühlmitteldurchströmbare Rohre (7) gebildeten Oberflächenkondensator (3); und
 - 35 - einer Dampf-Gas-Gemischführung, mit der die Rohre im wesentlichen quer anströmbar sind;

- wobei die Rohrneigung (α) und Dampf-Gas-Gemischführung in Abhängigkeit von einer bestimmten Dampf-Gas-Gemischquelle (2) so eingerichtet sind, daß sich ein die Rohre (7) umschließender Kondensatfilm (11), der im wesentlichen wellen- und tropfenfrei entlang den Rohren (7) abfließt, ausbildet.
- 5
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, bei welcher der Kondensatfilm (11) in einer laminaren Strömung abfließt, deren Reynoldszahl insbesondere kleiner als 75 ist, vorzugsweise zwischen 5 und 50 und besonders vorzugsweise zwischen 10 und 25 beträgt.
- 10
14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, bei welcher die mittlere Filmdicke zwischen 0,1 und 10 μm , insbesondere zwischen 0,5 und 5 μm und bevorzugt zwischen 1 und 3 μm beträgt.
- 15
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, bei welcher der Rohrneigungswinkel (α) zwischen 5° und 40°, insbesondere zwischen 10° und 30° zur Horizontalen beträgt.
- 20
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, bei welcher die Kühlrohre (7) als Rohrbündel (8) mit versetzter Rohranordnung ausgebildet sind.
- 25
17. Vorrichtung nach Anspruch 16, bei welcher die Rohrbündel-Querteilung zwischen 1,2 und 3,0, insbesondere zwischen 1,5 und 2,5, die Rohrbündel-Längsteilung zwischen 1,0 und 2,5, insbesondere zwischen 1,3 und 2,2, und das Verhältnis zwischen Quer- und Längsteilung zwischen 1,0 und 1,8, insbesondere zwischen 1,1 und 1,6, beträgt.
- 30
- 35

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 17, bei welcher der Außendurchmesser (d) der Kühlrohre (7) zwischen 10 und 45 mm, insbesondere zwischen 18 und 35 mm beträgt.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 18, welche so eingerichtet ist, daß die Kühlmitteltemperatur am Eingang (9) in den Kondensator (3) zwischen 15° und 40° C, insbesondere zwischen 20° und 30° C und bevorzugt zwischen 22° und 27° C beträgt.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19, welche so ausgebildet ist, daß die Anströmung der Rohre (7) im wesentlichen von unten erfolgt.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19, bei welcher die Strömung des Dampf-Gas-Gemisches durch Konvektion, insbesondere mit Hilfe eines nach dem Kondensator (3) angeordneten Abzugsrohrs (6) hervorgerufen wird.
22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 21, welche so eingerichtet ist, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Dampf-Gas-Gemisches am Ausgang des Kondensators (3) weniger als 10 m/s, insbesondere zwischen 1 und 6 m/s und bevorzugt zwischen 3 und 4 m/s beträgt.
23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 22, welche so eingerichtet ist, daß die Strömung des Dampf-Gas-Gemisches und eine dazu parallele Komponente der Kühlmittelströmung gleichsinnig verlaufen.
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 23, welche für eine Temperatur des Dampf-Gas-Gemisches am Eingang (9) des Kondensators (3) zwischen 90° und 130° C, insbesondere zwischen 95° und 115° C eingerichtet ist.

WO 96/18451

PCT/EP95/04833

19

25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 23, welche zur Kondensationsreinigung von Verbrennungsabgasen mit einer Einrichtung ausgerüstet ist, die den Abgasen vor Eintritt in den Kondensator (3) überhitzten Wasserdampf zugibt.

5

1/2

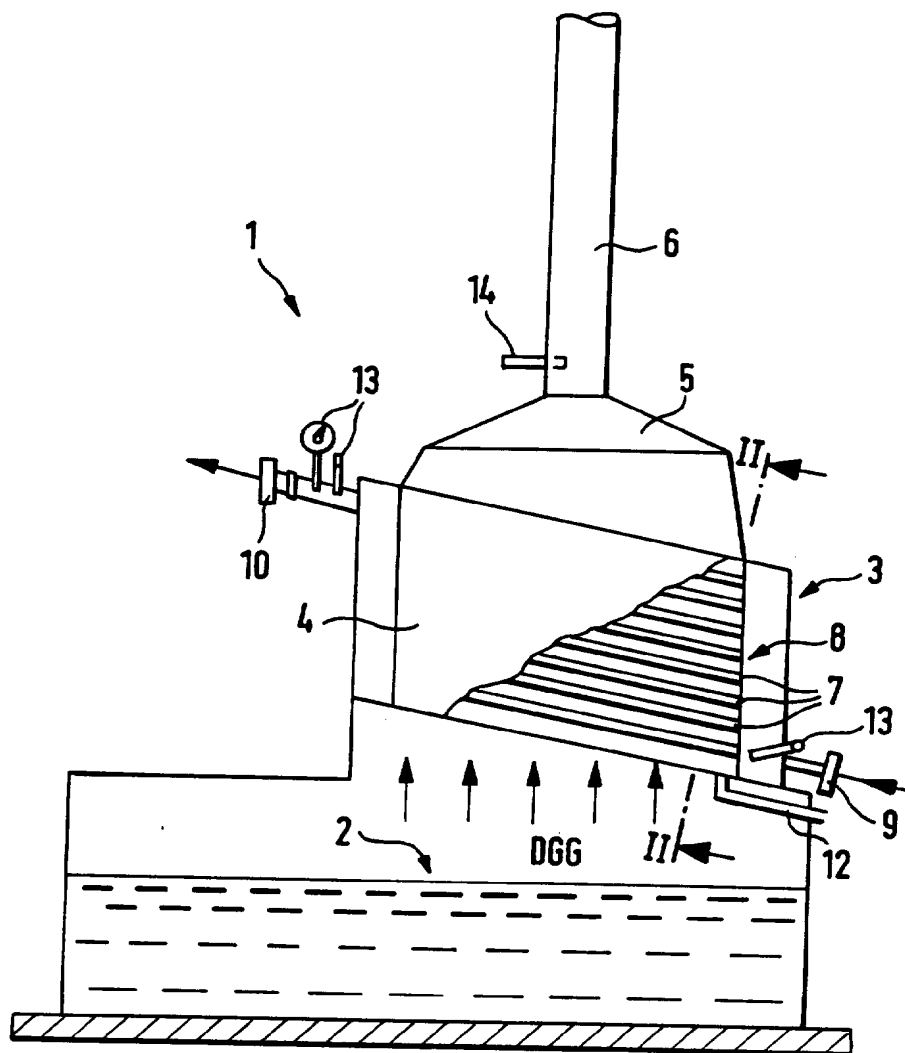
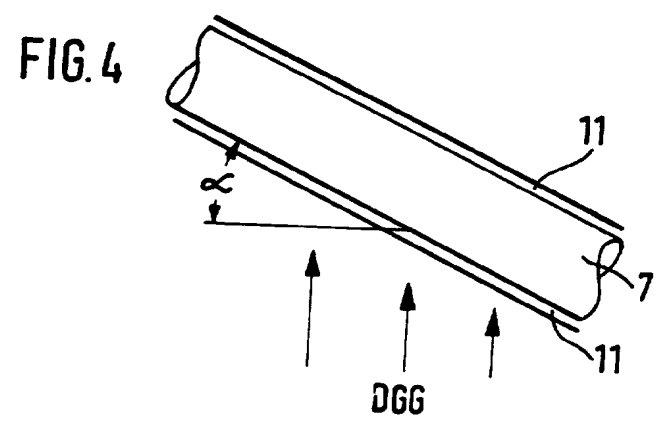
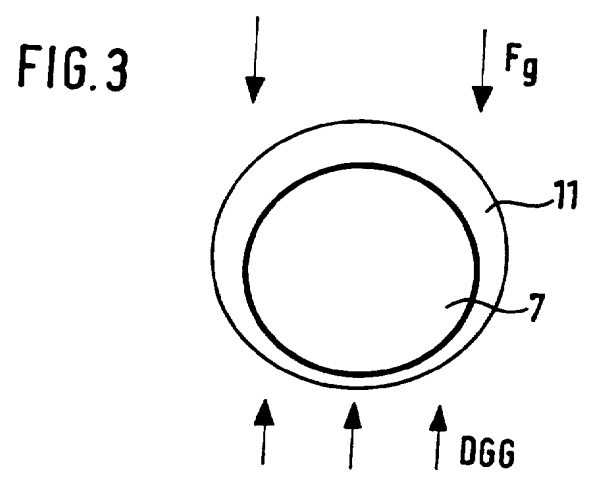
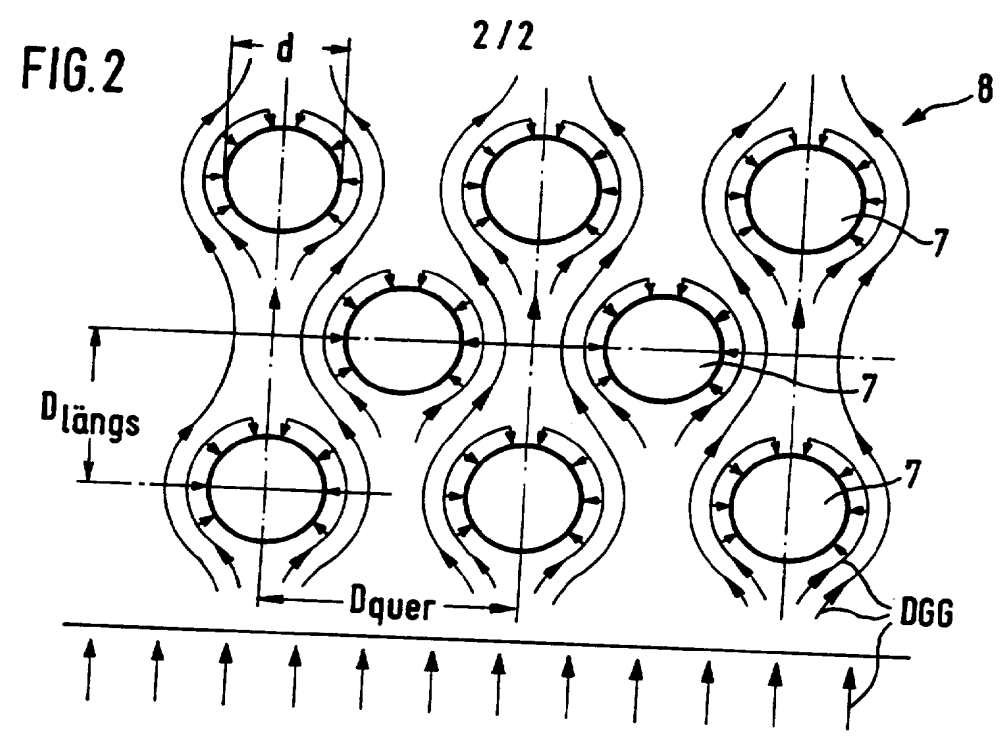


FIG.1

WO 96/18451

PCT/EP95/04833



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D53/00 B01D53/26 F23J15/06 F24H8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D F23J F24H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 776 391 (WARNER DONALD F) 11 October 1988 ---	1,12
A	US,A,5 321 946 (ABDELMALEK FAWZY T) 21 June 1994 ---	1,12
A	EP,A,0 171 340 (GRUE CHRISTIAN) 12 February 1986 ---	1,12
A	US,A,4 286 528 (WILLARD STEPHEN) 1 September 1981 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 1996

Date of mailing of the international search report

17-04-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Polesak, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter-
national Application No
PCT/EP 95/04833

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4776391	11-10-88	US-A- 4669530	02-06-87
		US-A- 4487139	11-12-84
		US-A- 4577380	25-03-86
		US-A- 4705101	10-11-87

US-A-5321946	21-06-94	US-A- 5146755	15-09-92
		US-A- 5133190	28-07-92
		US-A- 5403569	04-04-95
		US-A- 5466270	14-11-95
		US-A- 5136854	11-08-92

EP-A-0171340	12-02-86	FR-A- 2566102	20-12-85

US-A-4286528	01-09-81	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen
PCT/EP 95/04833

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D53/00 B01D53/26 F23J15/06 F24H8/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01D F23J F24H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 776 391 (WARNER DONALD F) 11.Oktober 1988 ---	1,12
A	US,A,5 321 946 (ABDELMALAK FAWZY T) 21.Juni 1994 ---	1,12
A	EP,A,0 171 340 (GRUE CHRISTIAN) 12.Februar 1986 ---	1,12
A	US,A,4 286 528 (WILLARD STEPHEN) 1.September 1981 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.März 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17 -04- 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Polesak, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04833

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4776391	11-10-88	US-A- 4669530	02-06-87
		US-A- 4487139	11-12-84
		US-A- 4577380	25-03-86
		US-A- 4705101	10-11-87

US-A-5321946	21-06-94	US-A- 5146755	15-09-92
		US-A- 5133190	28-07-92
		US-A- 5403569	04-04-95
		US-A- 5466270	14-11-95
		US-A- 5136854	11-08-92

EP-A-0171340	12-02-86	FR-A- 2566102	20-12-85

US-A-4286528	01-09-81	KEINE	
